

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-110176
(P2002-110176A)

(43) 公開日 平成14年4月12日 (2002.4.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト [*] (参考)
H 0 1 M 4/88		H 0 1 M 4/88	C 4 L 0 3 7
B 8 2 B 1/00		B 8 2 B 1/00	5 H 0 1 8
	3/00		
D 0 1 F 9/127		D 0 1 F 9/127	

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-301004 (P2000-301004)

(22) 出願日 平成12年9月29日 (2000.9.29)

(出願人による申告) 国などの委託研究の成果に係る特許出願 (平成11年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「シナジーセラミックスの研究開発 (発電用超高温ガスタービン研究開発)」委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝
東京都港区芝浦一丁目1番1号

(72) 発明者 末永 誠一

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 丸山 美保

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 100081732

弁理士 大胡 典夫 (外2名)

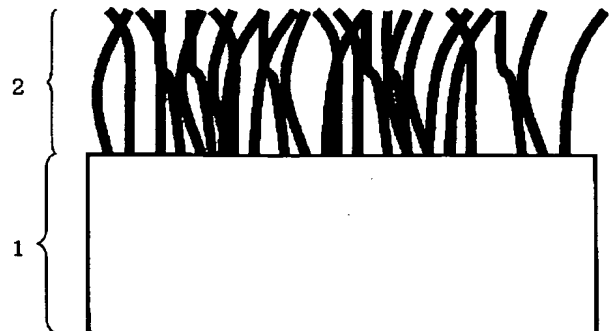
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノファイバー複合体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 基板表面に高密度にカーボンナノファイバーを成長させたカーボンナノファイバーの提供

【解決手段】 遷移金属の酸化物および難還元性金属酸化物との固溶体相からなる基体1をメタンガス中で加熱することで、前記遷移金属の酸化物を還元し、前記基体表面に遷移金属を形成すると共に、この遷移金属からカーボンナノファイバー2を析出させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】遷移金属の酸化物および難還元性金属酸化物との固溶体相を含有する基体と、この基体上に析出された前記遷移金属から成長させたカーボンナノファイバーとからなることを特徴とするカーボンナノファイバー複合体。

【請求項2】遷移金属の酸化物および難還元性金属酸化物との固溶体相を含有する基体を還元性雰囲気下で加熱して前記基体表面に前記遷移金属を析出し、前記基体を炭素構成元素とするガス中で加熱して析出した前記遷移金属からカーボンナノファイバーを成長させることを特徴とするカーボンナノファイバー複合体の製造方法。

【請求項3】遷移金属の酸化物および難還元性金属酸化物との固溶体相を含有する基体を炭素を構成元素とするガス中で加熱して前記基体表面に前記遷移金属を形成すると共に、この析出した前記遷移金属からカーボンナノファイバーを成長させることを特徴とするカーボンナノファイバー複合体の製造方法。

【請求項4】前記難還元性金属酸化物は、Cu、Zn、Sn、Cd、Pb、HgおよびAgから選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物であり、前記遷移金属に対して0.1～50atm%であることを特徴とする請求項1記載のカーボンナノファイバー複合体。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、カーボンナノファイバー複合体およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】カーボンナノファイバーは、カーボンナノチューブあるいはグラファイトナノファイバー等とも呼ばれ、数十nm以下の直径を有するカーボンの繊維で、電池の電極材料、ディスプレイ用のエミッタ材料などとしての応用が期待されている。

【0003】この材料は、一般に遷移金属からなる触媒粒子に、メタンガスなどの炭素含有ガスを接触させ、炭素含有ガスを気相から分解することで合成しており、このようにして得られるカーボンナノファイバーは、各繊維の成長する方向がランダムなために、カーボンナノファイバーを高密度化した集合体として使用することが困難であった。

【0004】一方、例えば、燃料電池は二酸化炭素のエミッションが少なく、環境負荷の少ない発電技術として近年大きく注目されている。

【0005】この燃料電池のカソードでは、外部から供給される酸素と電解質から供給される水素イオンとを触媒に接触させて水を生成する反応により正孔を生成し、この正孔をリード端子に供給する（リード端子から触媒に電子を供給する）。そのため、触媒に電子を供給するために、通常触媒を担持したカーボン粒子をバインダーなどを用いて成形した成形体を電極材料を使用してい

る。

【0006】しかしながら、カーボン粒子をバインダーなどを用いて成形した電極では、カーボン粒子間において電子の損失が生じる。

【0007】カーボン粒子の粒径に対して、繊維長を長くできるカーボンナノファイバーを使用することで、電子の損失を低減させることが考えられるが、従来のカーボンナノファイバーは、Niなどの個々の遷移金属微粒子から一本のカーボンナノファイバーを成長させているため、基板表面に均一な粒径の遷移金属を、均一かつ高密度に分散させて担持させなければならない。その結果、精密な作業を必要とするため、その生産性が極めて低くなるという問題が生じる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、従来のカーボンナノファイバーは、Niなどの遷移金属からなる微粒子から成長させているため、高密度化することが困難であった。

【0009】本発明は、このような問題に鑑みて為されたものであり、基体表面に複数のカーボンナノファイバーを直接成長させたカーボンナノファイバー複合体、およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明のカーボンナノファイバー複合体は、遷移金属の酸化物および難還元性金属酸化物との固溶体相を含有する基体と、この基体上に析出された前記遷移金属から成長させられたカーボンナノファイバーとからなることを特徴とするカーボンナノファイバー複合体。

【0011】前記難還元性金属酸化物は、Cu、Zn、Sn、Cd、Pb、HgおよびAgから選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物であり、前記遷移金属に対して0.1～50atm%であることが好ましい。

【0012】本発明のカーボンナノファイバー複合体の製造方法は、遷移金属の酸化物および難還元性金属酸化物との固溶体相を含有する基体を還元性雰囲気下で加熱して前記基体表面に遷移金属を析出し、前記基体を炭素構成元素とするガス中で加熱して析出した前記遷移金属からカーボンナノファイバーを成長させることを有することを特徴とする。

【0013】また、本発明のカーボンナノファイバー複合体の製造方法は、遷移金属の酸化物および難還元性金属酸化物との固溶体相を含有する基体を炭素を構成元素とするガス中で加熱して前記基体表面に遷移金属を形成すると共に、この析出した遷移金属からカーボンナノファイバーを成長させることを特徴とする。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の説明を図面を用いて行う。

【0015】図1は、本発明に係るカーボンナノファイ

パー複合体の概念図である。

【0016】基体1は、遷移金属の酸化物と難還元性金属酸化物との固溶体で形成されており、この基体1表面の遷移金属元素が存在する領域からカーボンナノファイバー2が成長しており、このカーボンナノファイバーは複数本が基体1の全面に形成されている。

【0017】基体1は、遷移金属の酸化物と難還元性金属酸化物との固溶体相を含有するものであれば特に制限されず、例えば、図1に示すように、固溶体相で形成された基板をそのまま基体として使用しても良いし、金属あるいは炭素などの導電性材料やセラミックスなどの絶縁性材料からなる基板表面に前記固溶体相が形成された基体を使用しても良い。

【0018】遷移金属の酸化物は、例えばFe、CoあるいはNiなどの酸化物を使用すればよく、これらの酸化物を還元し、固溶体相中に遷移金属を形成する。この遷移金属を触媒としてカーボンナノファイバーが成長する。

【0019】また、Cu、Zn、Sn、Cd、Pb、HgあるいはAgなどの金属あるいはこれらの合金成分の酸化物を固溶体中に含有させることができる。このような金属を固溶体中に含有させると、遷移金属とこれらの金属とが合金し、この合金からカーボンナノファイバーが成長する。その結果触媒としての機能が高まり、均質なカーボンナノファイバーを効率よく成長させることが可能になる。

【0020】例えば、遷移金属の酸化物、難還元性金属酸化物および合金成分の酸化物からなる三元系の固溶体相を用い、この三元系の固溶体相を還元し、遷移金属と合金成分からなる合金を析出させ、この合金からカーボンナノファイバーを成長させることができる。

【0021】したがって、これらの合金成分を使用する際には、難還元性金属酸化物は合金成分の酸化物よりも還元性の低い材料を使用することが望まれる。なお、Cu、Zn、Sn、Cd、Pb、HgあるいはAgなどの元素を混合する比率は、遷移金属に対して0.1～50atm%とすることが好ましい。

【0022】難還元性金属酸化物とは、少なくとも遷移金属の酸化物よりも還元性の低い金属の酸化物を指し、特に15℃～700℃の水素もしくはプラズマ条件下で金属へ還元されない金属酸化物を使用することが好ましい。15℃～700℃の水素もしくはプラズマ条件下で金属へ還元される金属酸化物を使用すると、遷移金属の還元時に難還元性金属酸化物まで還元されてしまい、遷移金属と難還元性金属との合金が析出してしまう恐れがあり、その結果遷移金属の触媒としての機能を低下させてしまう。

【0023】このような難還元性金属としては、例えばAl、Mg、Si、Zr、Ti、Hf、CaあるいはCeなどを挙げることができる。

【0024】また、難還元性金属酸化物は、遷移金属の酸化物との間で全固溶する材料を選択することが好ましく、このような材料を選択することで遷移金属の酸化物と難還元性金属酸化物との比率を任意の値に設定できる。全固溶する遷移金属の酸化物と、難還元性金属酸化物との組合わせとしては、例えば、NiO-MgO、FeO-MgOあるいはCoO-MgOの組合わせが挙げられる。また、全固溶する組合わせに限られず、Zr、NiおよびOの三元系、Ti、NiおよびOの三元系、あるいはCe、NiおよびOの三元系など、所定範囲の比率でのみ固溶しあう材料を組合わせたものでもよい。

【0025】また、難還元性金属酸化物と遷移金属の酸化物とからなる固溶相中における、遷移金属の酸化物の比率は30～70wt%の材料とすることが望ましい。

【0026】遷移金属の酸化物の比率が30wt%に満たないと、遷移金属の酸化物を還元することが困難になる。その結果、カーボンナノファイバーを成長させるための触媒（遷移金属）が生成されなくなる恐れがある。また、70wt%を超えると、固溶相を還元した時に、析出される遷移金属の粒径を制御することが困難になる。すなわち、触媒として析出される遷移金属の粒径が大きくなり、その結果、触媒表面に成長するカーボンナノファイバーの直径が大きくなってしまふ恐れがある。

【0027】本発明に係るカーボンナノチューブは、グラファイト構造の炭素材料であり、直径1μm以下の繊維形状をしたものであり、例えばグラファイトのc面を繊維長方向に積層した形状や、グラファイトのc面を側壁とするチューブ形状をしたものがある。

【0028】次に、本発明のカーボンナノファイバーの製造方法を説明する。

【0029】まず、前述した基体の製造方法について説明する。

【0030】難還元性金属酸化物粉末および、遷移金属の酸化物粉末とを準備し、所望の比率で混合した後、1000℃以上の高温に加熱し両粉末を加熱反応させることで固溶体を作製することができる。

【0031】この原料に用いる粉末は、平均粒径1～100μm程度の微粉末を使用することが望ましい。粒径が1μmよりも小さいと作業性が悪くなり、粒径が100μmよりも大きいと、均一な固溶体を得られず、遷移金属の酸化物の濃度の高い領域のみが選択的に還元されてしまい、所望のカーボンナノファイバーが得られなくなる恐れがある。

【0032】この固溶体をそのまま基体として使用しても良いし、ガラス基板など、所望の基板表面に、この固溶体を原料として、スパッタ法やPVD法などにより固溶体からなる層を成膜しても良い。さらに、ゾルゲル法などの湿式合成法により基体表面に固溶体からなる薄膜層を形成することができる。

【0033】固溶体からなる層の膜厚は、0.01μm

以上、 $10\mu\text{m}$ とすることが好ましい。膜厚が $0.01\mu\text{m}$ よりも小さいと、触媒として機能するに十分な粒径の遷移金属粒子が析出されない恐れがあり、膜厚が $10\mu\text{m}$ よりも大きいと、基板との密着性が低下したり、固溶体からなる層の形成が困難になる。

【0034】また、固溶体からなる層の膜厚を薄くすることで、基板との電気的な接続性を制御することができる。例えば、導電性基板表面に、この導電性基板と電気的に接続されるカーボンナノファイバーを接続する場合、固溶体からなる層の膜厚を $0.01\mu\text{m}$ 以上、 $1\mu\text{m}$ 以下とすることで、カーボンナノファイバーと導電性基板とを電気的に接続することができる。すなわち、後述するように、固溶体からなる層の一部を構成する遷移金属が還元され、この導電性を持つ遷移金属を介してカーボンナノファイバーと導電性基板が接続されるために、カーボンナノファイバーと導電性基板との間に電気的な接続を持たせることができる。

【0035】また、固溶体として、導電体あるいは半導体を使用すれば、固溶体の厚さにかかわらず、カーボンナノファイバーと基板との間に導電性を付与できる。

【0036】当然、カーボンナノファイバーを表面に有する絶縁性基板を作製したい場合には、絶縁性の固溶体を使用し、固溶体からなる層の膜厚を $0.01\mu\text{m}$ 以上、 $10\mu\text{m}$ 以下とし、使用する基板を絶縁性材料で形成すればよい。

【0037】次に、この基体表面にカーボンナノファイバーを成長させる方法についてより詳細に説明する。

【0038】例えば、前述した固溶体層を有する基板（すなわち、遷移金属の酸化物と難還元性金属酸化物の固溶相を含有する基体）を還元雰囲気下で加熱し、固溶相中の遷移金属の酸化物成分を還元し、遷移金属を析出させる。

【0039】さらに、固溶体層を有する基板をカーボンナノファイバーの原料ガスである炭化水素ガス雰囲気中で加熱し、この析出した遷移金属を触媒として炭化水素ガスを分解し、この析出した遷移金属上に繊維状の炭素を析出させることができる。すなわち、遷移金属表面にカーボンナノファイバーを成長させることができる。

【0040】遷移金属の酸化物成分を還元するための還元ガスとして、炭化水素ガスを使用し、遷移金属の析出と、この遷移金属表面への炭素の析出を同時に行うことができる。

【0041】遷移金属の析出を別の還元ガスで行い、還元を完了した後に炭素の析出を行うと、析出した遷移金属の粒径が大きくなり、その結果遷移金属表面に成長するカーボンナノファイバーの直径が大きくなってしまふ恐れがある。

【0042】したがって、固溶相を有する基体を炭化水素中で加熱することで、遷移金属を還元すると同時にカーボンナノファイバーを成長させることが好ましい。

【0043】このようにして得られるカーボンナノファイバー複合体は、基体の一部を構成する遷移金属から直接カーボンナノファイバーを成長させているため、例えば、別途作製されたカーボンナノファイバーを基板に付着させた場合に比べ、基体に対するカーボンナノファイバーの接合力は大きなものとなる。

【0044】また、カーボンナノファイバーが密集しながら同時に成長するため、各カーボンナノファイバー同士は基体面に対して垂直方向に配向する。

【0045】カーボンナノファイバーの成長に使用される原料ガスとしては、メタンガスに限られず、エチレンガス、アセチレンガスなどの炭化水素ガスを使用することもできる。また、原料ガスとしては、炭化水素ガスでなくとも遷移金属の酸化物成分を還元可能で、遷移金属と接触して分解され炭素を析出する炭素含有のガスであれば使用でき、例えば一酸化炭素あるいは二酸化炭素などの炭酸ガスと水素ガスとの混合ガスを用い、この混合ガス中で前記基体を加熱し、遷移金属の析出と、この遷移金属表面への炭素の析出を行い、カーボンナノファイバーを成長させることもできる。また、本発明に係る基体を減圧された容器中に配置し、この減圧された容器中に原料ガスを導入しても良い。

【0046】また、原料ガスとして炭化水素ガスを使用する場合においても、水素や、Ar、Heなどの不活性ガスとの混合ガスとして用いることもできる。特にエチレンガスなど、炭素成分が多く含まれ熱的に不安定な炭化水素ガスを使用する際には、このような混合ガスとして使用することが望ましい。すなわち、不安定な炭化水素ガスは炭素の析出速度が速いために、遷移金属表面に成長するカーボンナノファイバーの太さ、長さなどにばらつきが生じやすく、時にはファイバー状に炭素が成長しない場合もある。

【0047】例えば、本発明に係る基体を $350^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ の反応容器内に配置し、原料ガス分圧を $10\sim 100\%$ で導入し、 $10\text{分}\sim 10\text{時間}$ 程度反応させることでカーボンナノファイバーを基体上に成長させることが可能になる。

【0048】加熱温度が 350°C よりも低い、原料ガス分圧が 10% よりも少ない、あるいは反応時間が 10分 より短いと遷移金属が析出されなかったり、遷移金属表面に炭素が析出されず、基体表面にカーボンナノファイバーが成長しない恐れがある。また、反応温度が 800°C よりも高いと析出される炭素の直径が大きくなってしまふ恐れがある。

【0049】以上詳述したように、本発明によれば、遷移金属の酸化物および難還元性金属酸化物との固溶体相を含有する基体を還元雰囲気下に配置することで、還元された遷移金属からなる、無数の微小領域を形成することが可能になるため、この基体表面にカーボンナノファイバーを高密度に成長させることが可能になる。

【0050】

【実施例】実施例1

カーボンナノファイバーの作製

NiOとMgOがモル比で2:1の固溶体ターゲットを用いて多孔質カーボンからなる基板表面にNiO-MgO固溶体層を0.1 μ m成膜し、固溶体相を有する基体を作製した。

【0051】ついで、得られた基体を電気加熱炉内に収納し、大気圧メタンガスを100cc/minの流量で導入し、800℃で1時間熱処理を施した。

【0052】熱処理後、基体を電気加熱炉より取り出し、表面を観察したところ、平均サイズで、直径約30nmで長さが約1.5 μ mの無数のカーボンナノファイバーが基体表面に対して垂直方向に析出しており、基体表面にカーボンナノファイバーを成長させたカーボンナノファイバー複合体が得られていることが確認された。

【0053】燃料電池への応用

得られたカーボンナノファイバー複合体のカーボンナノファイバー表面に塩化Pt酸水溶液中に塗布し、さらに塩化Pt酸水溶液に炭酸水素ナトリウムを滴下し両者を反応させることでPtを沈殿させた後、乾燥させることでカーボンナノファイバー表面に燃料電池用触媒としてのPt微粒子を10wt%担持させたカソードを作製した。

【0054】アノードとしては、カーボン粒子表面にPt-Ru微粒子を担持させた触媒バインダーと共にカーボンクロス表面に塗布・固化した、通常使用される電極

を準備した。

【0055】この2枚の電極間に箔状の電解質膜（デュポン社製：製品名ナフィオン）を挟み、燃料電池セルを作製した。

【0056】この燃料電池セルのアノードに2mol%のメタノール水溶液燃料を送り、カソードに空気を送り、発電実験を行ったところ、100mW/cm²の発電を確認できた。

【0057】比較例1

Pt-Ru微粒子の代わりにPt微粒子を用いたことを除き実施例1で用いたアノードと同様にして得られたカソードを使用したことを除き実施例1と同様にして燃料電池セルを作製した。

【0058】この燃料電池の発電試験を実施例1と同様にして行ったところ、20mW/cm²の発電が確認できた。

【0059】実施例2～6

表1に示す組成の固溶体ターゲットを使用したことを除き、実施例1と同様にして固溶体相を有する基体を作製した。

【0060】さらに、この基体に対して表1に示す熱処理を施して基体表面にカーボンナノチューブを成長させた。

【0061】なお、表1には実施例1の条件も併記する。

【表1】

	固溶体組成（モル比）		固溶相 膜厚 (μ m)	熱処理条件		
	遷移金属の 酸化物	難還元性金属 酸化物		原料ガス (cc/min)	温度 (℃)	時間 (h)
実施例1	NiO:2	MgO:1	0.1	メタン	800	1
実施例2	FeO:1	MgO:1	〃	〃	800	〃
実施例3	CoO:1	MgO:1	〃	〃	800	〃
実施例4	NiO:1 CuO:0.5	MgO:2	〃	〃	850	〃
実施例5	NiO:5	ZrO ₂ :95	〃	〃	900	〃
実施例6	NiO:97	TiO ₂ :3	〃	〃	900	〃

このようにして得られたカーボンナノファイバー複合体を観察したところ、実施例1と同様に直径約30nmで長さが約1.5 μ mの無数のカーボンナノファイバーが成長していることを確認できた。

【0062】さらに、これらのカーボンナノファイバー複合体を用いて、実施例1と同様にして燃料電池を作製し発電出力を測定したところ、実施例2乃至6において、それぞれ60mW/cm²、65mW/cm²、85mW/cm²、80mW/cm²、75mW/cm²であった。

【0063】このように、本発明のカーボンナノファイバー複合体を例えば燃料電池に使用すると、燃料電池を高出力化することが可能になる。

【0064】なお、本実施例においては、多孔質支持基板表面に固溶体相を形成してカーボンナノファイバーを成長させたが、金属製の基板表面に固溶体相を形成しても良い。

【0065】通常、燃料電池には酸性の電解液が使用されるため、金属製の基板を使用すると基板が腐食してしまう。しかしながら、本発明のカーボンナノファイバー複合体では一般に化学的に安定なセラミックからなる固溶体に被覆されているために酸性雰囲気中で使用した際の金属製基板の腐食を低減させることが可能である。

【0066】

【発明の効果】上述したように、本発明によれば基板表面に高密度にカーボンナノファイバーを成長させたカー

ボンナノファイバー複合体を得ることが可能である。

【図面の簡単な説明】

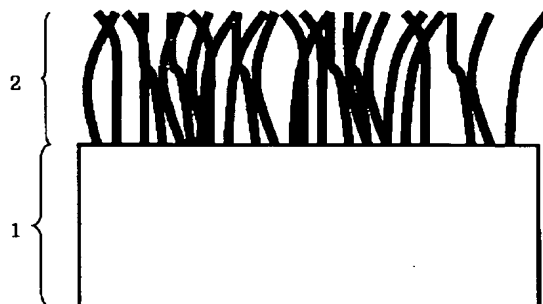
【図1】 本発明のカーボンナノファイバーの断面図である。

【符号の説明】

1…基体

2…カーボンナノファイバー

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 五戸 康広
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内
(72)発明者 中野 義彦
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 角野 裕康
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内
Fターム(参考) 4L037 C503 FA02 FA12 PA04 PA06
PA12
5H018 AS02 AS03 BB01 DD05 EE05

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-110176

(43)Date of publication of application : 12.04.2002

(51)Int. Cl. H01M 4/88
B82B 1/00
B82B 3/00
D01F 9/127

(21)Application number : 2000- (71)Applicant : TOSHIBA CORP
301004

(22)Date of filing : 29.09.2000 (72)Inventor : SUENAGA SEIICHI
MARUYAMA MIHO
ITSUDO YASUHIRO
NAKANO YOSHIHIKO
SUMINO HIROYASU

(54) CARBON NANOFIBER COMPOSITE AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a carbon nanofiber composite in which carbon nanofibers are grown in high density on a surface of a substrate.
SOLUTION: A substrate 1 that is a solid solution phase consisting of a transition metal oxide and a nonreducible metal oxide is heated up in a methane gas and then the transition metal oxide is reduced and the transition metal is formed on the surface of the substrate and then the carbon nanofibers 2 are precipitated from this transition metal.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A carbon nano fiber complex comprising:

A base containing solid solution phases with an oxide of a transition metal and a difficulty reducing metallic oxide.

A carbon nano fiber grown up from said transition metal which deposited on this base.

[Claim 2]Heat a base containing solid solution phases with an oxide of a transition metal and a difficulty reducing metallic oxide under a reducing atmosphere and said transition metal is deposited in said base surface. A manufacturing method of a carbon nano fiber complex growing up a carbon nano fiber from said transition metal which heated and deposited in gas which uses said base as a carbon composing element.

[Claim 3]Heat a base containing solid solution phases with an oxide of a transition metal and a difficulty reducing metallic oxide in gas which uses carbon as a composing element and form said transition metal in said base surface. A manufacturing method of a carbon nano fiber complex growing up a carbon nano fiber from said this depositing transition metal.

[Claim 4]The carbon nano fiber complex according to claim 1 which said difficulty reducing metallic oxide is an oxide of at least one sort of metal chosen from CuZnSnCdPbHg and Ag and is characterized by being 0.1 - 50atm% to said transition metal.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to a carbon nano fiber complex and a manufacturing method for the same.

[0002]

[Description of the Prior Art]A carbon nano fiber is called a carbon nanotube or graphite nanofiber. It is textiles of the carbon which has a diameter of tens of nm or less and the application as the electrode material of a cell, an emitter material for a display etc. is expected.

[0003]This material contacts carbon content gas such as methane to the catalyst particle which generally consists of transition metals and is compounding carbon content gas by decomposing from the gaseous phase. Thus since it was random in the direction each textiles grow up to be the carbon nano fiber obtained was difficult to use it as an aggregate which carried out densification of the carbon nano fiber.

[0004]On the other hand a fuel cell has little emission of carbon dioxide and attracts attention greatly as little power generation art of an environmental impact in recent years.

[0005]In the cathode of this fuel cell the reaction which contacts the

oxygen supplied from the outside and the hydrogen ion supplied from an electrolyte for a catalyst and generates water generates an electron hole and this electron hole is supplied to a lead terminal (an electron is supplied to a catalyst from a lead terminal). Therefore in order to supply an electron to a catalyst the electrode material is used for the Plastic solid which fabricated the carbon particle which usually supported the catalyst using the binder etc.

[0006] However in the electrode which fabricated the carbon particle using the binder etc. an electronic loss arises between carbon particles.

[0007] Although it is possible to reduce an electronic loss by using the carbon nano fiber which can lengthen fiber length to the particle diameter of a carbon particle a substrate face must be distributed uniformly and with high density and the conventional carbon nano fiber must make it support the transition metal of uniform particle diameter in order to grow up one carbon nano fiber from each transition metal particle such as nickel. As a result since precise work is needed the problem that the productivity becomes very low arises.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As mentioned above in order to grow up the conventional carbon nano fiber from the particles which consist of transition metal such as nickel it was difficult to carry out densification.

[0009] In view of such a problem it succeeds in this invention and it is a thing.

The purpose is to provide a carbon nano fiber complex into which two or more carbon nano fibers were grown up directly and a manufacturing method for the same.

[0010]

[Means for Solving the Problem] A carbon nano fiber complex wherein a carbon nano fiber complex of this invention grows from a base containing solid solution phases with an oxide of a transition metal and a difficulty reducing metallic oxide and said transition metal which deposited on this base and consists of a **** carbon nano fiber.

[0011] Said difficulty reducing metallic oxide is an oxide of at least one sort of metal chosen from Cu Zn Sn Cd Pb Hg and Ag and it is preferred to carry out at 0.1 - 50 atm% to said transition metal.

[0012] A manufacturing method of a carbon nano fiber complex of this invention Heat a base containing solid solution phases with an oxide of a transition metal and a difficulty reducing metallic oxide under a reducing atmosphere and a transition metal is deposited in said base

surfaceIt has growing up a carbon nano fiber from said transition metal which heated and deposited in gas which uses said base as a carbon composing element.

[0013]A manufacturing method of a carbon nano fiber complex of this inventionHeat a base containing solid solution phases with an oxide of a transition metaland a difficulty reducing metallic oxide in gas which uses carbon as a composing elementand a transition metal is formed in said base surfaceand a carbon nano fiber is grown up from this depositing transition metal.

[0014]

[Embodiment of the Invention]Hereafterexplanation of this invention is given using a drawing.

[0015]Drawing 1 is a key map of the carbon nano fiber complex concerning this invention.

[0016]The base 1 is formed by the solid solution of the oxide of a transition metaland a difficulty reducing metallic oxidethe carbon nano fiber 2 is growing from the field where the transition metal element of this base 1 surface existsandas for this carbon nano fibertwo or more are formed all over the base 1.

[0017]As the base 1 will not be restricted especially if the solid solution phases of the oxide of a transition metal and a difficulty reducing metallic oxide are containedfor example shown in drawing 1The substrate formed by solid solution phases may be used as a base as it isand the base in which said solid solution phases were formed in the substrate face which consists of insulating materialssuch as conductive materialssuch as metal or carbonand ceramicsmay be used.

[0018]Oxidessuch as FeCOor nickelshould just be used for the oxide of a transition metalfor exampleit returns these oxidesand forms a transition metal into solid solution phases. A carbon nano fiber grows by making this transition metal into a catalyst.

[0019]Metalsuch as CuZnSnCdPbHgor Agor the oxide of these alloy contents can be made to contain in a solid solution. If such metal is made to contain in a solid solutiontransition metals and these metal will carry out an alloyand a carbon nano fiber will grow from this alloy. As a resultthe function as a catalyst increasesand it becomes possible to grow up a homogeneous carbon nano fiber efficiently.

[0020]For exampleusing the solid solution phases of the ternary system which consists of the oxide of a transition metala difficulty reducing metallic oxideand an oxide of an alloy contentthe solid solution phases of this ternary system can be returnedthe alloy which consists of a transition metal and an alloy content can be depositedand a carbon nano

fiber can be grown up from this alloy.

[0021]Therefore when using these alloy contents a difficulty reducing metallic oxide is wanted to use the material whose reduction nature is lower than the oxide of an alloy content. As for the ratio which mixes elements such as CuZnSnCdPbHf or Ag it is preferred to consider it as 0.1 - 50 at% to a transition metal.

[0022]It is preferred to use the metallic oxide which a difficulty reducing metallic oxide refers to the oxide of the metal at least whose reduction nature is lower than the oxide of a transition metal and is not returned in particular under hydrogen or a plasma condition (15 ** - 700 **) to metal. If the metallic oxide returned under hydrogen or a plasma condition (15 ** - 700 **) to metal is used Even a difficulty reducing metallic oxide will be returned at the time of reduction of a transition metal there is a possibility that the alloy of a transition metal and difficulty reducing metal may deposit and as a result the function as a catalyst of a transition metal will be reduced.

[0023]As such difficulty reducing metal aluminum Mg Si Zr Ti Hf Ca or Ce can be mentioned for example.

[0024]As for a difficulty reducing metallic oxide it is preferred to choose the material which all dissolves between the oxides of a transition metal and the ratio of the oxide of a transition metal and a difficulty reducing metallic oxide can be set as any value by choosing such a material. As combination of all the oxides of the dissolving transition metal and difficulty reducing metallic oxide the combination of NiO-MgO FeO-MgO or CoO-MgO is mentioned for example. It may not be restricted to the combination which all dissolves but what combined the material which dissolves and suits only by the ratio of a prescribed range may be sufficient as the ternary system of Zn nickel and the ternary system of O Ti nickel and the ternary system of O or Ce and nickel and O etc.

[0025]As for the ratio of the oxide of the transition metal in the solid solution layer which consists of a difficulty reducing metallic oxide and an oxide of a transition metal it is desirable to consider it as 30 - 70 wt% of material.

[0026]If the ratio of the oxide of a transition metal is not filled to 30 wt% it will become difficult to return the oxide of a transition metal. As a result there is a possibility that the catalyst (transition metal) for growing up a carbon nano fiber may no longer be generated. When 70 wt% was exceeded and a solid solution layer is returned it becomes difficult to control the particle diameter of the transition metal which deposits. That is there is a possibility that the particle diameter of

the transition metal which deposits as a catalyst may become large and the diameter of the carbon nano fiber which grows up to be a catalyst surface may become large as a result.

[0027]The carbon nanotube concerning this invention is a carbon material of graphite structure and there are some which carried out shape which carried out textiles shape 1 micrometer or less in diameter for example laminated c side of graphite in the direction of fiber length and tube shape which uses c side of graphite as a side attachment wall.

[0028]Next the manufacturing method of the carbon nano fiber of this invention is explained.

[0029]First the manufacturing method of the base mentioned above is explained.

[0030]After preparing difficulty reducing metal oxide powder and the oxide powder of a transition metal and mixing by a desired ratio a solid solution is producible by heating to a not less than 1000 °C elevated temperature and carrying out the pyrogenetic reaction of both the powder.

[0031]As for the powder used for this raw material it is desirable to use impalpable powder with a mean particle diameter of about 1-100 micrometers. If particle diameter is smaller than 1 micrometer workability will worsen when particle diameter is larger than 100 micrometers a uniform solid solution will not be obtained but only the field where the concentration of the oxide of a transition metal is high will be returned selectively and there is a possibility that a desired carbon nano fiber may no longer be obtained.

[0032]This solid solution may be used as a base as it is a glass substrate etc. may use this solid solution as a raw material in a desired substrate face and the layer which consists of solid solutions by sputtering technique PVD etc. may be formed. The thin film layer which becomes a base surface from a solid solution with wet synthetic methods such as a sol gel process can be formed.

[0033]As for the thickness of the layer which consists of solid solutions it is preferred to be referred to as 0.01 micrometers or more and 10 micrometers. There is a possibility that the transition metal particles of sufficient particle diameter to function as a catalyst may not deposit if thickness is smaller than 0.01 micrometer if thickness is larger than 10 micrometers adhesion with a substrate will fall or formation of the layer which consists of solid solutions will become difficult.

[0034]Electric connectivity with a substrate is controllable by making thin thickness of the layer which consists of solid solutions. For example when connecting to the conductive substrate surface the carbon

nano fiber electrically connected with this conductive substrate a carbon nano fiber and a conductive substrate can electrically be connected because the thickness of the layer which consists of solid solutions shall be 0.01 micrometers or more and 1 micrometer or less. That is the transition metal which constitutes a part of layer which consists of solid solutions is returned and since a conductive substrate is connected with a carbon nano fiber via a transition metal with this conductivity electric connection can be given between a carbon nano fiber and a conductive substrate so that it may mention later.

[0035] As a solid solution if a conductor or a semiconductor is used conductivity can be given between a carbon nano fiber and a substrate irrespective of the thickness of a solid solution.

[0036] What is necessary is to use an insulating solid solution and for the thickness of the layer which consists of solid solutions to be 0.01 micrometers or more and 10 micrometers or less and just to form the substrate to be used by an insulating material to produce the insulating substrate which has a carbon nano fiber on the surface naturally.

[0037] Next how to grow up a carbon nano fiber into this base surface is explained more to details.

[0038] For example the substrate (namely base containing the solid solution layer of the oxide of a transition metal and a difficulty reducing metallic oxide) which has the solid solution layer mentioned above is heated under reducing atmosphere the oxide component of the transition metal in a solid solution layer is returned and a transition metal is deposited.

[0039] The substrate which has a solid solution layer can be heated in the hydrocarbon gas atmosphere which is material gas of a carbon nano fiber hydrocarbon gas can be decomposed by the ability to make this depositing transition metal into a catalyst and fibrous carbon can be deposited on this depositing transition metal. That is a carbon nano fiber can be grown up into the transition metal surface.

[0040] As reducing gas for returning the oxide component of a transition metal hydrocarbon gas can be used and a deposit of a transition metal and carbon on this surface of a transition metal can be deposited simultaneously.

[0041] When a transition metal is deposited with another reducing gas and carbon is deposited after completing reduction there is a possibility that the particle diameter of the depositing transition metal may become large and the diameter of the carbon nano fiber which grows up to be the transition metal surface as a result may become large.

[0042] Therefore it is preferred to grow up a carbon nano fiber at the

same time it returns a transition metal by heating in hydrocarbon the base which has a solid solution layer.

[0043] Thus the carbon nano fiber complex obtained In order to grow up the carbon nano fiber directly from the transition metal which constitutes some bases compared with the case where the carbon nano fiber produced separately is made to adhere to a substrate for example the junction power of a carbon nano fiber to a base will become big.

[0044] While a carbon nano fiber grows in order to grow up simultaneously orientation of each carbon nano fibers is perpendicularly carried out to a base side.

[0045] As material gas used for growth of a carbon nano fiber it is not restricted to methane but hydrocarbon gas such as ethylene and acetylene gas can also be used. As material gas even if it is not hydrocarbon gas the oxide component of a transition metal can be returned Using the mixed gas of carbon dioxides such as carbon monoxide or carbon dioxide and hydrogen gas in this mixed gas if it is gas of carbon content which contacts a transition metal is decomposed and deposits carbon can use it for example heat said base and A deposit of a transition metal Carbon on this surface of a transition metal can be deposited and a carbon nano fiber can also be grown up. It may arrange in the container which had the base concerning this invention decompressed and material gas may be introduced into this decompressed container.

[0046] When using hydrocarbon gas as material gas it can also use as mixed gas with inactive gas such as hydrogen Ar helium. As for ethylene etc. when many carbon ingredients are contained and use unstable hydrocarbon gas thermally it is especially desirable to use it as such mixed gas. That is since the carbonaceous deposition rate of unstable hydrocarbon gas is quick it is easy to produce dispersion to the thickness of the carbon nano fiber which grows up to be the transition metal surface length etc. and occasionally carbon may not grow in the shape of a fiber.

[0047] For example the base concerning this invention is arranged in a reaction vessel (350 °C - 1000 °C) a material gas partial pressure is introduced at 10 to 100% and it becomes possible to grow up a carbon nano fiber on a base by making it react for 10 minutes - about 10 hours.

[0048] There are few material gas partial pressures whose cooking temperature is lower than 350 °C than 10% or if reaction time is shorter than 10 minutes a transition metal does not deposit on the transition metal surface does not deposit in carbon but there is a possibility that a carbon nano fiber may not grow up to be a base surface. There is a possibility that the diameter of the carbon which deposits when reaction

temperature is higher than 800 ** may become large.

[0049]As explained in full detail above according to this invention the base containing solid solution phases with the oxide of a transition metal and a difficulty reducing metallic oxide by arranging under reducing atmosphere. Since it becomes possible to form the countless infinitesimal area which consists of a returned transition metal it becomes possible to grow up a carbon nano fiber into this base surface with high density.

[0050]

[Example] 0.1 micrometer of NiO-MgO solid solution layers were formed to the substrate face where the production NiO and MgO of example 1 carbon nano fiber consists of porous carbon using the solid solution target of 2:1 by a mole ratio and the base which has solid solution phases was produced.

[0051]Subsequently the obtained base was stored in the electric heating furnace atmospheric pressure methane was introduced by the flow of 100 cc/min and heat treatment was performed at 800 ** for 1 hour.

[0052]When a base is picked out from an electric heating furnace after heat treatment and the surface is observed with average size. The countless carbon nano fiber about 1.5 micrometers long deposited perpendicularly to the base side at about 30 nm in diameter and it was checked that the carbon nano fiber complex which grew up the carbon nano fiber into the base surface is obtained.

[0053]It applies to the carbon nano fiber surface of the application profitable **** carbon nano fiber complex to a fuel cell into a chloridation Pt acid aqueous solution making it dry after settling Pt by sodium bicarbonate being dropped at a chloridation Pt acid aqueous solution and making both react to it furthermore -- the carbon nano fiber surface -- Pt particles as a catalyst for fuel cells -- 10wt% -- the cathode made to support was produced.

[0054]As an anode the electrode which was applied and solidified and by which normal use is carried out was prepared for the carbon crossing surface with the catalyst binder which made the carbon particle surface support Pt-Ru particles.

[0055]Inter-electrode [this / of two sheets] pinched the electrolyte membrane (Du Pont make: product name Nafion) of foil form and the fuel cell was produced.

[0056]When 2-mol% of methanol aqueous solution fuel was sent to the anode of this fuel cell cell air was sent to the cathode and the power generation experiment was conducted power generation of 100 mW/cm² has been checked.

[0057]Except for having used the cathode produced by making it be the same as that of the anode used in Example 1 except for having used Pt particles instead of comparative example 1 Pt-Ru particles the fuel cell was produced like Example 1.

[0058]When the power generation examination of this fuel cell was done like Example 1 power generation of 20 mW/cm² has been checked.

[0059]Except for having used the solid solution target of the presentation shown in the two to example 6 table 1 the base which has solid solution phases like Example 1 was produced.

[0060]Heat treatment shown in Table 1 to this base was performed and the carbon nanotube was grown up into the base surface.

[0061]The conditions of Example 1 are also written together in Table 1. [Table 1]

Thus when the obtained carbon nano fiber complex was observed it has checked that the countless carbon nano fiber about 1.5 micrometers long was growing at about 30 nm in diameter like Example 1.

[0062]In [when the fuel cell was produced like Example 1 and the generation output was measured using these carbon nano fiber complexes] Examples 2 thru/or 6 They were 60 mW/cm² 65 mW/cm² 85 mW/cm² 80 mW/cm² and 75 mW/cm² respectively.

[0063]Thus if the carbon nano fiber complex of this invention is used for a fuel cell it will become possible to make a fuel cell high-powered.

[0064]In this example although solid solution phases were formed in the porosity supporting board surface and the carbon nano fiber was grown up solid solution phases may be formed in metal substrate faces.

[0065]Usually since an acid electrolysis solution is used for a fuel cell if metal substrates are used a substrate will corrode. However since it is covered with the carbon nano fiber complex of this invention by the solid solution which generally consists of stable ceramics chemically it is possible to reduce the corrosion of the metal substrate at the time of using it in an acid atmosphere.

[0066]

[Effect of the Invention] As mentioned above according to this invention it is possible to obtain the carbon nano fiber complex which grew up the carbon nano fiber into the substrate face with high density.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a sectional view of the carbon nano fiber of this invention.

[Description of Notations]

1 -- Base

2 -- Carbon nano fiber
